

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 1 7 5 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 1 7 5 0]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 6 1 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04454

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小林 孝史

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小池 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、（１）前記塗布液を塗布すると同時、（２）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は（３）前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、金属化合物を含む pH 8 以上の溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 2】 前記金属化合物がジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 3】 前記無機微粒子が、平均一次粒子径 2 0 n m 以下の気相法シリカであり、前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、溶融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れたインクジェット記録用シートに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、各々実用化されている。

上記記録方法の中で、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛

性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても、広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。更に、ハード（装置）の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

上記インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐光性、耐ガス性、耐水性が良好なこと、（８）記録シートの白色度が高いこと、（９）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存で黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと）、（１０）変形しにくく、寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、上記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

前記の要求を満たすインクジェット記録用シートとして、支持体に、無機微粒子、媒染剤、PVA等の水溶性樹脂、該水溶性樹脂の硬化剤を含有する液を塗布して色材受容層を形成したもの（例えば以下の特許文献１を参照）や、支持体に、無機微粒子、金属化合物、PVA等の水溶性樹脂を含む液を塗布し、塗布層が完全に乾燥する前に、塗布層に水溶性樹脂の硬化剤を含む液を付与して色材受容層を形成したもの（例えば以下の特許文献２を参照）が知られている。

特許文献１に記載のインクジェット記録用シートにおける色材受容層は、気相法シリカ、ポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオン性ポリマー（ジメチルジアリルアンモニウムクロライドポリマー）、PVA及びホウ酸を含有する塗布液を塗布・乾燥することにより得られるが、このインクジェット記録用

シートは画像の印画濃度、及び光沢感が低い。

特許文献2のインクジェット記録用シートにおける色材受容層は、該色材受容層が、無機微粒子（例えば平均一次粒子径が20 nm以下の気相法シリカ）、水溶性樹脂（例えばPVA）及び2価以上の水溶性金属塩を含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時に、あるいは該塗布した層が減率乾燥速度を示すようになる前に、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤（例えばホウ砂又はホウ酸）を含む溶液を付与し、硬化させることにより得られた層であり、こうして得られる色材受容層はひび割れが防止できるものの、画像の印画濃度が低く、また、水溶性金属塩を含む塗液の液安定性が充分でない問題があった。

【0005】

ところで、インク受容層において染料を固定するための媒染剤としては、前記特許文献1に記載のようなカチオン性ポリマーの他、多価金属塩のごとき無機媒染剤も知られている（例えば以下の特許文献3ないし特許文献5を参照）。

特許文献3におけるインク受容層は、無機微粒子、ポリビニルアルコール、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーの少なくとも2種、および分子内にジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（但し酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）を含有し、ブロンジンを悪化させることなく水溶性染料に対してプリント後の保存中のしみや耐水性を改良したものである。

また、特許文献4における色材受容層は、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリマー、及びジルコニウムまたはアルミニウム原子を有する化合物（ただし、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを除く）とを含有し、かつインクジェットプリンターでプリント後の該インク受容層表面の膜面pHが4～6であることを特徴とするもので、ブロンジンを悪化させることなく水溶性染料に対してプリント後の保存中のしみや耐水性を改良するものである。

更に、特許文献5における色材受容層は、無機微粒子、親水性バインダー、分子内にジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物A（但し、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムを除く）、該化合物Aと異なる、多価金属原子を分子内に含む化合物Bを該化合物Aの0.1～10モル%含有し、ブロンジン

グを悪化させることなく、水溶性染料を用いたプリント画像を保存したときの滲み等の発生を抑え、画像の耐水性を改良するものである。

【0006】

この特許文献3ないし5に記載のごとき無機媒染剤を用い、特許文献2に記載のようにしてインク受容層を形成すると、インク受容層にひび割れは生じないものの、十分な光沢感や印字濃度を得ることはできない。更に液の安定性も改善されない。

【0007】

【特許文献1】

特開平12-211235号公報（段落0055～0057）

【特許文献2】

特開2001-334742号公報

【特許文献3】

特許公開2002-172850号公報

【特許文献4】

特許公開2002-192830号公報

【特許文献5】

特許公開2002-274013号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、色材受容層がひび割れ等の発生がなく強固であると共に、画像の印画濃度と光沢感に優れ、画像の経時滲みがないインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下のインクジェット記録用シートを提供することにより解決される。

（1）支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗

布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、金属化合物を含む pH 8 以上の溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シート。

(2) 前記金属化合物がジルコニウム化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のインクジェット記録用シート。

(3) 前記無機微粒子が、平均一次粒子径 20 nm 以下の気相法シリカであり、前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のインクジェット記録用シート。

【0010】

【発明の実施の形態】

《インクジェット記録用シート》

本発明のインクジェット記録用シートは、支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液（以下「第1の塗布液」ということがある。）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、金属化合物を含む pH 8 以上の溶液（以下「第2の塗布液」ということがある。）を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とする。

【0011】

本発明のインクジェット記録用シートは、ホウ素化合物を含有する第1の塗布液を塗布した後に、金属化合物を含む pH 8 以上の溶液を付与して塗布層を架橋硬化させて色材受容層を形成することで、ひび割れ等の発生がなく強固であることに加え、経時ニジミが小さく、画像の印画濃度、及び光沢感を向上させることができる。また、第2の塗布液にポリアリルアミン等の有機高分子媒染剤を添加

する場合よりも耐光性が一層向上する。

【0012】

[色材受容層]

まず、色材受容層に含まれる各材料について説明する。本発明における色材受容層は、少なくとも、無機微粒子と水溶性樹脂とホウ素化合物と金属化合物とを含有し、必要に応じて、カチオン性樹脂、界面活性剤、媒染剤等を含有してもよい。

【0013】

(無機微粒子)

前記無機微粒子としては、気相法シリカ、含水シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。無機微粒子は、カチオン性樹脂により分散して用いることが好ましい。

前記無機微粒子としては気相法シリカが好ましく、該気相法シリカと他の無機微粒子とを併用する場合、全無機微粒子中、気相法シリカの含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

【0014】

ここで、シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、前記「気相法シリカ」とは当該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。

【0015】

上記気相法シリカは、上記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有

無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するものに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8$ 個/ nm^2 で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$ 個/ nm^2 であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0016】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば色材受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。色材受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0017】

上記気相法シリカの平均一次粒子径としては 20 nm 以下であることが好ましく、 10 nm 以下であることがより好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が 20 nm 以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができる。

【0018】

（水溶性樹脂）

前記水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビ

ニルピロリドン (PVP)、並びに、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリ、アクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

これらの中でもポリビニルアルコールが好ましく、該ポリビニルアルコールと他の水溶性樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコールの含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

【0020】

上記ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコール (PVA) に加えて、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール及びその他ポリビニルアルコールの誘導体も含まれる。上記ポリビニルアルコールは1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0021】

上記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基とが水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。これは上記三次元網目構造の形成によって、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。

インクジェット記録において、上述のようにして得た多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0022】

上記ポリビニルアルコール (水溶性樹脂) の含有量としては、該含有量の過少による、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、更に、該含有量の過多によって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、色材受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%が更に好ましい。

【0023】

・ 上記ポリビニルアルコールは、ひび割れ防止の観点から数平均重合度が1800以上が好ましく、2000以上が更に好ましい。また、透明性や色材受容層用塗布液の粘度の観点から、鹸化度88%以上のPVAが更に好ましく、鹸化度95%以上のPVAが特に好ましい。

【0024】

—気相法シリカとポリビニルアルコールとの含有比—

気相法シリカ（他の無機微粒子と併用する場合には全無機微粒子；i）とポリビニルアルコール（他の水溶性樹脂と併用する場合には全水溶性樹脂；p）との含有比〔PB比（i：p）、ポリビニルアルコール1質量部に対する気相法シリカの質量〕は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなる。

具体的には、上記PB比（i：p）としては、該PB比が大きすぎることに起因する、膜強度の低下や、乾燥時のひび割れを防止し、更に、該PB比が小さすぎることによって、該空隙が樹脂によってふさがれやすくなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5：1～10：1が好ましい。

【0025】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。更にシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。

この場合、上記PB比としては5：1以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2：1以上であることが好ましい。

【0026】

例えば、平均一次粒子径が20nm以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2：1～5：1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が30nm以下、空隙率が50%～80%、細孔比容

積 0.5 ml/g 以上、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0027】

(ホウ素化合物)

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、ホウ素化合物を含有する。該ホウ素化合物によって前記水溶性樹脂を架橋し塗布層を硬化して、色材受容層を形成する。

前記ホウ素化合物は、第1の塗布液中に、前記水溶性樹脂1に対して質量比で $0.05 \sim 0.50$ 含有されていることが好ましく、 $0.08 \sim 0.30$ 含有されていることがより好ましい。ホウ素化合物が上記範囲含有されていることにより、水溶性樹脂を十分に架橋してひび割れ等を防止することができる。また、ホウ素化合物を第2の塗布液に加えるのに比べ、画像の印画濃度及び光沢感を向上させることができる。

なお、第1の塗布液中のホウ素化合物の濃度としては、 $0.05 \sim 10$ 質量%であることが好ましく、 $0.1 \sim 7$ 質量%であることがより好ましい。

【0028】

前記ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等が挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコールと速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、硼酸がより好ましい。

また、グリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を併用することもできる。

【0029】

更に、上記ポリビニルアルコールにゼラチンを併用する場合には、ゼラチンの

硬膜剤として知られている下記化合物を併用することができる。

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0030】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。

尚、上記架橋剤は、一種単独でも、2種以上を組合わせて併用してもよい。

【0031】

（金属化合物）

第2の塗布液に添加する金属化合物はpH 8以上の塩基性下で安定なものであれば、特に制限なく用いることができ、該金属化合物は、金属塩でも金属錯体化合物でも、また、無機オリゴマー、無機ポリマーでもよい。前記金属化合物としては、後述の無機媒染剤として挙げるものが好ましく用いられる。中でもジルコニウム化合物や亜鉛化合物が好ましく、特に3価以上の金属化合物（例えばジルコニウム化合物）が好ましい。例えば炭酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸亜鉛アンモニウム、亜鉛アンモニウムカーボネート、硝酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム等が挙げられ

る。

【0032】

(カチオン性樹脂)

前記無機微粒子は、カチオン性樹脂で分散して用いることが好ましい。

上記カチオン性樹脂は、特に限定されないが、水溶性、又は、水性エマルジョンタイプなどを好適に使用できる。該カチオン性樹脂としては、例えば、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-SO₂共重合物、ジアリルアミン塩-SO₂共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合物、アクリルアミド-ジアリルアミン塩共重合体等のポリカチオン系カチオン樹脂などが挙げられ、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド及びポリアミジンが好ましく、耐水性の点からジメチルジアリルアンモニウムクロライド、及びモノメチルアンモニウムクロライドが特に好ましい。該カチオン性樹脂は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、カチオン樹脂として、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩とスチレンの共重合体も好ましく用いられる。

【0033】

上記カチオン樹脂の色材受容層中の添加量としては、無機微粒子100質量部に対して、1~30質量部が好ましく、更に好ましくは3~20質量部の範囲で調節される。カチオン性樹脂は、粉碎分散前に少量添加して、所望の粒径になるまで粉碎分散した後、更に添加してもよい。

【0034】

(界面活性剤)

前記第1の塗布液はノニオン若しくは両性界面活性剤を含有し、更に前記第2の塗布液はノニオン系界面活性剤を含有することが好ましい。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル

及びポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、前記第1の塗布液及び前記第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記第1の塗布液及び前記第2の塗布液の両液にノニオン系界面活性剤を用いる場合、同一のものでもよいし、異なる種類のものであってもよい。

【0035】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニモニウムベタイン型、スルホンアニモニウムベタイン型、アニモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3,843,368号明細書、特開昭59-49535号公報、同63-236546号公報、特開平5-303205号公報、同8-262742号公報、同10-282619号公報等に記載されているものを好適に使用できる。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両性界面活性剤として

は、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えば、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から誘導体化されたものであり、長鎖のアシル基を導入したN-アミノアシル酸及びその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよく、更に、上記ノニオン系界面活性剤と併用してもよい。

【0036】

第1の塗布液におけるノニオン若しくは両性界面活性剤の含有量としては、0.01～1質量%が好ましく、特に好ましくは0.03～0.6質量%である。また、第2の塗布液におけるノニオン系界面活性剤の含有量としては、0.001～0.5質量%が好ましく、特に好ましくは0.05～0.3%質量である。

【0037】

（高沸点有機溶媒）

前記第1の塗布液に上記ノニオン若しくは両性界面活性剤と高沸点有機溶剤とを含有させることで、インクジェット記録用シートのカールを平坦に保つことができる。

上記高沸点有機溶剤は水溶性のものが好ましく、該水溶性の高沸点有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ポリピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（重量平均分子量が400以下）等のアルコール類が挙げられ、好ましくはジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）である。

【0038】

上記高沸点有機溶剤の塗布液中の含有量としては、0.05～1質量%が好ましく、特に好ましくは0.1～0.6質量%である。

【0039】

（媒染剤）

・ 本発明においては、形成画像の耐水性、耐経時ニジミの更なる向上を図るために、色材受容層に、媒染剤（有機媒染剤、無機媒染剤）を含有させることが好ましい。

媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や経時ニジミを向上させることができる。

【0040】

しかし、これを直接色材受容層を形成するための第1の塗布液に添加すると、アニオン電荷を有する気相法シリカとの間で凝集を生ずる懸念があるが、独立の別の溶液として調製し塗布する方法を利用すれば、無機微粒子の凝集を懸念する必要はない。よって、本発明においては、上記気相法シリカとは別の第2の塗布液（塩基性溶液）に含有して用いることが好ましい。

また、塩基性媒染剤（例えば、ポリアリルアミン）を用いることが好ましく、塩基性媒染剤を用いることにより、媒染剤としての役割と同時に、塩基性物質としての役割を果たし、塩基性物質を用いることなく塩基性溶液を調製することが可能となる。

【0041】

有機媒染剤としてはカチオン性媒染剤が好ましく用いられ、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染ポリマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、又は水分散性のラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0042】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m-ビニルベンジルアンモニウムク

クロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0043】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0044】

N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド

、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0045】

具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチルー2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチルー2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチルー3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチルー3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチルー2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチルー2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチルー2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチルー2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチルー3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチルー3-（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、

【0046】

N, N-ジメチルーN-エチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチルーN-メチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチルーN-エチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムブロマイド、トリメチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムスルホネート、トリメチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

・その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル
ピロリジン、2-メチルイミダゾール等も挙げられ。

【0047】

上記非媒染ポリマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0048】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

上記非媒染モノマーも、一種単独で、又は二種以上組合せて使用できる。

【0049】

更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド

、ポリメタクリロイルオキシエチルー β -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びその変性体、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチルー2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、特開平10-86505号公報に記載のカチオン性ポリウレタン樹脂等も好ましいものとして挙げることができ、ポリアリルアミン及びポリアリルアミン変性体が特に好ましい。

【0050】

上記ポリアリルアミン変性体は、アクリルニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPO、エポキシヘキサン、ソルビン酸等をポリアリルアミンに2～50mol%付加したものであり、好ましくは、アクリルニトリル、クロロメチルスチレン、TEMPOの5～10mol%付加物であり、特にポリアリルアミンの5～10mol%TEMPO付加物が、オゾン褪色性防止効果を発揮する観点から好ましい。

【0051】

上記媒染剤の分子量としては、重量平均分子量で2000～300000が好ましい。上記分子量が2000～300000の範囲にあると、耐水性及び耐経時ニジミ性を向上させることができる。

【0052】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、無機媒染剤としては多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0053】

・ 具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛アンモニウム、亜鉛アンモニウムカーボネート、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0054】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、

ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物（塩または錯体）が好ましい。

【0055】

本発明で色材受容層に含まれる上記媒染剤量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0056】

上記媒染剤は、液の安定性を考慮し、第1の塗布液又は第2の塗布液へ添加する。例えば、有機カチオン媒染剤を気相法シリカを含有する第1の塗布液に添加すると、アニオン電荷を有する気相法シリカとの間で凝集を生ずる懸念があるので、第2の塗布液に添加する方がよい。

また、無機媒染剤のうち、酸性で安定なもの（例えばポリ塩化アルミニウム）については、第1の塗布液に添加することが好ましく、アルカリ性で安定なもの（例えば酢酸亜鉛アンモニウム、亜鉛アンモニウムカーボネート、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム、）は第2の塗布液に添加することが望ましい。

媒染剤は、有機でも無機でも2種類以上併用してもよい。また、有機と無機の媒染剤を併用してもよい。

また、塩基性媒染剤（例えば、ポリアリルアミン）は、媒染剤としての役割と同時に、塩基性物質としての役割を果たし、塩基性物質を用いることなく塩基性溶液を調製することが可能となる。

【0057】

（オゾン褪色防止剤）

また、本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層にチオウレア、又は、チオシアン酸塩等のオゾン褪色防止剤を含有することで、オゾン褪色を防止することができる。

上記チオシアン酸塩としては、例えば、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸亜鉛、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸マグネシウム、チオシアン酸アルミニウム、チオシアン酸

リチウム、チオシアン酸銀、チオシアン酸クロロメチル、チオシアン酸コバルト、チオシアン酸銅、チオシアン酸鉛、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸ベンジル等が挙げられる。上記チオウレア及びチオシアン酸塩は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0058】

本発明において上記チオウレア、又は、チオシアン酸塩は第1の塗布液及び第2の塗布液のいずれに添加してもよいが、液安定性の点から第2の塗布液に添加して色材受容層に付与するのが好ましい。上記チオウレア、又は、チオシアン酸塩の色材受容層中の含有量としては、1～20質量%が好ましく、特に好ましくは2～10質量%である。該含有量が1質量%以上であることにより、オゾン褪色防止効果をより十分に発揮することができ、20質量%未満であることにより、ひび割れの発生をより十分に抑制することができる。

【0059】

(他の成分)

色材受容層は、必要に応じて下記成分を含んでもよい。

色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤を含んでもよい。

上記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 α -シアノフェニル桂皮酸ブチル、*o*-ベンゾトリアゾールフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-*p*-クロロフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、*o*-ベンゾトリアゾール-2,4-ジ-*t*-オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位又は6位のうち1カ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0060】

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキサリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号公報、同58-11194

2号公報、同58-212844号公報、同59-19945号公報、同59-46646号公報、同59-109055号公報、同63-53544号公報、特公昭36-10466号公報、同42-26187号公報、同48-30492号公報、同48-31255号公報、同48-41572号公報、同48-54965号公報、同50-10726号公報、米国特許第2,719,086号明細書、同3,707,375号明細書、同3,754,919号明細書、同4,220,711号明細書等に記載されている。

【0061】

蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号公報、同54-5324号公報等に記載されている。

【0062】

上記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0063】

同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-29

1685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-1119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0064】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0065】

上記褪色性防止剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この上記褪色性防止剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。

上記褪色性防止剤の添加量としては、第1の塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0066】

また、色材受容層は、無機微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。

更に、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0067】

—色材受容層の形成方法—

次に、色材受容層の形成方法について説明する。

本発明のインクジェット記録用シートにおける色材受容層は、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である。前記架橋硬化は、(1) 前記塗布液を塗布すると同時、(2) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は(3) 前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、金属化合物を含有するpH8以上の溶液(第2の塗布液)を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行う。

【0068】

本発明において、気相法シリカと、カチオン性樹脂と、ホウ酸と、PVAと、ノニオン若しくは両性界面活性剤と、高沸点有機溶剤とを含む塗布液(色材受容層用塗布液)は、例えば、以下のようにして調製できる。

即ち、気相法シリカを水中に添加して、カチオン性樹脂を更に添加して、高圧ホモジナイザー、サンドミル等で分散した後、ホウ酸を加え、ポリビニルアルコール水溶液(例えば、気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなるように)を加え、更にノニオン若しくは両性界面活性剤、高沸点有機溶剤を添加し、攪拌することで調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性色材受容層を形成することができる。

また、上記のように、ホウ酸をうすめた後にポリビニルアルコールを加えることにより、ポリビニルアルコールの部分的なゲル化を防止することができる。

【0069】

本発明において、第1の塗布液は酸性溶液であることが好ましく、該塗布液のpHは5.0以下であることが好ましく、4.5以下であることがより好ましく、4.0以下であることが更に好ましい。塗布液のpHは、前記カチオン性樹脂の種類や添加量を適宜選定することで調整することができる。また、有機又は無機の酸を添加して調整してもよい。塗布液のpHが5.0以下であることにより、塗布液中におけるホウ素化合物による水溶性樹脂の架橋反応をより十分に抑制することができる。

【0070】

第1の塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法によりおこなうことができる。

第1の塗布液の塗布量としては、 $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$ であることが一般的であり、 $100 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0071】

第2の塗布液は、pHが8.0以上であることが必要であり、9.0以上であることが好ましく、9.2以上であることがより好ましく、9.5以上であることが更に好ましい。塩基性溶液のpHが8.0未満であると色材受容層のひび割れが発生する。なお、このpH調整は、塩基性金属化合物や塩基性媒染剤（例えば、炭酸ジルコニウムアンモニウムなど）で行ってもよく、又は他の塩基性物質（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、及びこれらの塩等）によってもよく、更に、この両者を用いることも可能である。更に、アルカリ性を示すコロイダルシリカ、例えば、日産化学工業（株）製の「スノーテックス20、30、40、C、N、S、20L、XS、SS、XL、YL、ZL、UP、QAS-40、LSS-35」等を用いてpH調節をしてもよい。

また、第2の塗布液中に第1の塗布液に用いた架橋剤をpHが8以上の条件のもとに添加してもよい。

【0072】

第2の塗布液の塗布の時期としては、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与することが好ましい。

ここで、「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p. 707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0073】

上記の通り、第1の塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に40～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）おこなわれる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが上記範囲が適当である。

【0074】

上記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に第2の塗布液を付与する方法としては、（1）第2の塗布液を塗布層上に更に塗布する方法、（2）スプレー等の方法によって噴霧する方法、（3）第2の塗布液中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0075】

上記方法（1）において、第2の塗布液を塗布する方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコーター、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバーロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0076】

第2の塗布液の塗布量としては、5～50 g/m²であることが一般的であり、10～30 g/m²であることが好ましい。

【0077】

また、上記第2の塗布液は、第1の塗布液を塗布すると同時に付与してもよい。

この場合、第1の塗布液及び第2の塗布液を、該第1の塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0078】

上記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カー

テンフローコータを用いた塗布方法によりおこなうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を 40～150℃で 0.5～10 分間加熱することによりおこなわれ、好ましくは、40～100℃で 0.5～5 分間加熱することによりおこなわれる。

例えば、ホウ素化合物を使用する場合は、60～100℃で 5～20 分間加熱することが好ましい。

【0079】

上記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口附近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、第 1 の塗布液及び塩基性溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0080】

上記バリアー層液は、ホウ素化合物と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、ホウ素化合物と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。

尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0081】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフ

ラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0082】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0083】

カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cm が好ましく、100～200 kg/cm がより好ましい。

【0084】

上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

【0085】

また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。

上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ボアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0086】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

・ 上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0087】

〈支持体〉

上記支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0088】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートは特に好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～200 μ mが好ましい。

【0089】

高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0090】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるRC紙、バライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理

が施されていてもよい。) 高光沢性のフィルム; 或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体が挙げられる。

更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム (例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET) も好適に挙げることができる。

【0091】

上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300 μm が好ましい。

【0092】

また、上記支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0093】

次に、上記紙支持体に用いられる原紙について詳述する。

上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び/又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0094】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ (硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ) が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0095】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシ

ウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0096】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ算分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0097】

原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μ mが好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS P-8118)が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0098】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0099】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0100】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含

有量としては、ポリエチレンに対して、概ね 3 ～ 20 質量%が好ましく、4 ～ 13 質量%がより好ましい。

【0101】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0102】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「%」は、特に指定しない限り「質量%」を表す。

【0103】

実施例 1

— 支持体の作製 —

秤量 186 g/m^2 のアート紙（OK 金藤；王子製紙（株）製）にコロナ放電処理をおこなった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ $19 \mu\text{m}$ となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」と称する。）。この裏面側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（アルミナゾル 100、日産化学工業（株）製）と二酸化ケイ素（スノーテックス O、日産化学工業（株）製）とを 1：2 の比（質量比）で水に分散した分散液を、乾燥質量が 0.2 g/m^2 となるように塗布した。

【0104】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン 10%、微量の群青、及び蛍光増白剤 0.01%（対ポリエチレン）を含有する、MFR（メルトフローレート）3.8 の低密度ポリエチレンを溶融押出機を用いて、厚み $24 \mu\text{m}$ となるように溶融押し出しし、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢

面を「オモテ面」と称する。）、支持体とした。なお、支持体のオモテ面は塗布液を塗布する前にコロナ放電処理をして使用した。

【0105】

－第1の塗布液の調製－

下記組成の①気相法シリカ微粒子、②イオン交換水、及び③「シャロールDC-902P」を、ディゾルバーを用いて回転数2000rpmで120分かけて分散させた後、ダイノミル分散機（0.65mmジルコニアビーズの充填量70%、周速8m/sec）を用いて更に分散を行い、シリカ分散液を得た。

（シリカ分散液組成）

①気相法シリカ微粒子（無機微粒子） 100kg

（（株）トクヤマ製「レオロシールQS-30」、平均一次粒子径7nm）

②イオン交換水 605.5kg

③「シャロールDC-902P」 9.7kg

（第一工業製薬（株）製、51.5%水溶液）

このシリカ分散液は、粘度＝46mPa・s、pH＝2.90、粒子径＝0.139μmであった。

【0106】

上記シリカ分散液715.2Kgとホウ酸水溶液（5.30%）77.4Kgを、ディゾルバーにて回転数2000rpmで10分間混合攪拌した。これに更に、ポリビニルアルコール水溶液（（株）クラレ製「PVA124」、7%）317.2Kg、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3.6Kg、エマルゲン109P（（株）花王製、10%水溶液）9.3Kg、メガファックF-1405（大日本インキ化学工業（株）製）0.6Kgを添加後、750rpmで10分攪拌し、色材受容層用の第1の塗布液を調製した。塗布液の粘度＝59mPa・s、pH＝3.40、粒子径＝0.141μm、表面張力26.8dyn/cmであった。

【0107】

－第2の塗布液の調製－

下記組成の各成分を混合し、第2の塗布液を調製した。塗布液のpHは8.5

であった。

・ (第2塗布液組成)

- | | |
|-------------------------------|---------|
| ①イオン交換水 | 741.5Kg |
| ②ホウ酸 | 6.5Kg |
| ③炭酸ジルコニウムアンモニウム | 150Kg |
| (第一稀元素化学工業(株)製「ジルコゾールAC-7」) | |
| ④エマルゲン109P((株)花王製、2%水溶液) | 100Kg |
| ⑤メガファックF-1405(大日本インキ化学工業(株)製) | 2.0Kg |

【0108】

ーインクジェット記録用シートの作製ー

上記第1の塗布液を、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて $170\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3\sim 8\text{m}/\text{sec}$)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、前記組成の第2の塗布液に30秒浸漬して該塗布層上にその $20\text{g}/\text{m}^2$ を付着させ、更に 80°C 下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これより、乾燥膜厚 $35\mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート(1)を作製した。

【0109】

実施例2

実施例1の第2の塗布液の組成を以下のように変更する他は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート(2)を作製した。

(第2塗布液組成)

- | | |
|-------------------------------|---------|
| ①イオン交換水 | 741.5Kg |
| ②ホウ酸 | 6.5Kg |
| ③炭酸ジルコニウムアンモニウム | 75Kg |
| (第一稀元素化学工業(株)製「ジルコゾールAC-7」) | |
| ④コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製「ST-N」) | 75Kg |
| ④エマルゲン109P((株)花王製、2%水溶液) | 100Kg |
| ⑤メガファックF-1405(大日本インキ化学工業(株)製) | 2.0Kg |

・第2の塗布液のpHは9.1であった。

・【0110】

実施例3

第1の塗布液の調製を以下のように変更する他は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(3)を作製した。

ー第1の塗布液の調製ー

下記組成の①気相法シリカ微粒子、②イオン交換水、及び③「シャロールDC-902P」を、ディゾルバーを用いて回転数2000rpmで120分かけて分散させた後、ダイノミル分散機(0.65mmジルコニアビーズの充填量70%、周速8m/sec)を用いて更に分散を行い、シリカ分散液を得た。

(シリカ分散液組成)

①気相法シリカ微粒子(無機微粒子) 100kg

(株)トクヤマ製「レオロシルQ S-30」、平均一次粒子径7nm)

②イオン交換水 585.5kg

③「シャロールDC-902P」 9.7kg

(第一工業製薬(株)製、51.5%水溶液)

このシリカ分散液は、粘度=60mPa・s、pH=2.95、粒子径=0.142μmであった。

【0111】

上記シリカ分散液695.2Kg、ポリ塩化アルミニウム(グレースジャパン(株)製「サイロジェットA200」)20kg、及びホウ酸水溶液(5.30%)77.4Kgを、ディゾルバーにて回転数2000rpmで10分間混合攪拌した。これに更に、ポリビニルアルコール水溶液((株)クラレ製「PVA124」、7%)317.2Kg、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3.6Kg、エマルゲン109P((株)花王製、10%水溶液)9.3Kg、メガファックF-1405(大日本インキ化学工業(株)製)0.6Kgを添加後、750rpmで10分攪拌し、色材受容層用の第1の塗布液を調製した。

塗布液の粘度は粘度=68mPa・s、pH=3.39、粒子径=0.140μm、表面張力26.7dyn/cmであった。

【0112】

実施例 4

第1の塗布液の調製を以下のように変更する他は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シート(4)を作製した。

ー第1の塗布液の調製ー

下記組成の①気相法シリカ微粒子、②イオン交換水、及び③「ケミスタット7005」を、ディゾルバーを用いて回転数2000rpmで120分かけて分散させた後、ダイノミル分散機(0.65mmジルコニアビーズの充填量70%、周速8m/sec)を用いて更に分散を行い、シリカ分散液を得た。

(シリカ分散液組成)

- | | |
|-----------------------------------|---------|
| ①気相法シリカ微粒子(無機微粒子) | 100kg |
| (株)トクヤマ製「レオロシルQ S-30」、平均一次粒子径7nm) | |
| ②イオン交換水 | 575.3kg |
| ③「ケミスタット7005」 | 15kg |

(三洋化成工業(株)製、40%水溶液)

このシリカ分散液は、粘度=48mPa・s、pH=2.95、粒子径=0.135μmであった。

【0113】

上記シリカ分散液690.3Kgとホウ酸水溶液(5.30%)77.4Kgを、ディゾルバーにて回転数2000rpmで10分攪拌した。これに更に、ポリビニルアルコール水溶液((株)クラレ製「PVA124」、7%)317.2Kg、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3.6Kg、スーパーフレックス600(第一工業製薬(株)製、25%水溶液)24.9Kg、エマルゲン109P((株)花王製、10%水溶液)9.3Kg、メガファックF-1405(大日本インキ化学工業(株)製)0.6Kgを添加後、750rpmで10分攪拌し、色材受容層用の第1の塗布液を調製した。

塗布液の粘度は粘度=58mPa・s、pH=3.42、粒子径=0.142μm、表面張力26.6dyn/cmであった。

【0114】

比較例 1

実施例 1 の第 2 の塗布液組成を以下のように変更する他は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用シート（5）を作製した。

（第 2 塗布液組成）

- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| ①イオン交換水 | 8 7 8 . 2 K g |
| ②ホウ酸 | 6 . 5 K g |
| ③アンモニア水（2 5 %） | 1 4 . 0 K g |
| ④エマルゲン 1 0 9 P（（株）花王製、2 %水溶液） | 9 9 . 3 K g |
| ⑤メガファック F - 1 4 0 5（大日本インキ化学工業（株）製） | 2 . 0 K g |

第 2 の塗布液の p H は 9 . 8 であった。

【0 1 1 5】

比較例 2

実施例 1 の第 2 の塗布液中、炭酸ジルコニウムアンモニウム 1 5 0 K g をポリアリルアミン 1 0 % 水溶液（日東紡（株）製「P A A - 1 0 C」、重量平均分子量 1 5 0 0 0）1 5 0 K g に変更する他は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用シート（6）を作製した。

【0 1 1 6】

比較例 3

実施例 1 の第 1 の塗布液の調製において、メガファック F - 1 4 0 5 を添加後、更にジルコニウム化合物として酢酸ジルコニウム（ジルコゾール Z A、第一稀元素化学工業（株）製）を 1 1 K g 添加し、色材受容層用塗布液とした（実施例 1 の第 2 の塗布液は使用せず）。

この色材受容層用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用シートを作製したが、ひび割れが激しく評価用のサンプルが得られなかった。

【0 1 1 7】

〔性能評価〕

上記より得られた本発明のインクジェット記録用シート（1）～（4）、並びに、比較例のインクジェット記録用シート（5）～（6）のそれぞれについて、以下の評価をおこなった。

<ひび割れ>

インクジェット記録用シートの色材受容層表面を観察し、10平方メートル中のひび割れの個数をカウントし、下記の基準に従って評価した。

〔評価基準〕

A：ひび割れの数が0～5個であり良好であった。

B：ひび割れの数が6～10個であったが、実用上許容できる範囲であった。

C：ひび割れの数が11個以上あり、実用上許容範囲外であった。

【0118】

<経時ニジミ>

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製；PM-900C）を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画した。印画直後、印画済みのインクジェット記録用シートを透明PP製ファイルに挿入し、35℃・相対湿度80%の環境下で3日間保存した。その後、線状パターンの黒線の幅を測定し、測定値と別途求めておいた印画直後の黒線の幅とから、下記式によって経時ニジミ（%）を算出した。

経時ニジミ（%）＝（35℃80%の環境下3日間保存した線状パターンの黒線の幅）／（印画直後の黒線の幅）×100

【0119】

<光沢感>

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製；PM-900C）を用いて、各インクジェット記録用シート上にブラックのベタ画像を印画した。その後、デジタル変角光沢計（スガ試験機（株）UGV-5D 測定孔8mm）を用い、入射角45度、受光角42度、45度、48度でブラックのベタ画像部分の光沢度を測定し、下記の式によって光沢感を算出した。尚、光沢感が0.06より小さいと記録用シート表面からの拡散反射光成分が少なくなるため、銀塩写真に似た好ましい光沢感が得られる。

光沢感＝（（42度の光沢度＋48度の光沢度）／2）／（45度の光沢度）

【0120】

＜色濃度＞

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製；PM-900C）を用いて、各インクジェット記録用シート上にイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ画像をそれぞれ印画し、23℃・相対湿度60%の環境下で24時間保管した。その後、各インクジェット記録用シートについて、各色濃度を、反射濃度測定計（Xrite社製、Xrite 938）にて測定した。

【0121】

＜耐光性＞

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製の「PM-900C」）を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタのベタ画像を印画した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、「Xenon Weather-ometer Ci65A」（ATLAS社製）を用いて、温度25℃相対湿度32%の環境条件下で3.8時間かけてランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20℃相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを100時間かけて行なった。この試験の前後のマゼンタ画像濃度を、反射濃度測定計（Xrite社製の「Xrite 938」）にて測定し、マゼンタ濃度の残存率を算出した。

【0122】

【表 1】

実施例 (記録シート番号)		実施例1 (1)	実施例2 (2)	実施例3 (3)	実施例4 (4)	比較例1 (5)	比較例2 (6)
ひび割れ (個/m ²)		A	A	A	A	C	A
経時ニジミ (%)		151	160	145	141	180	150
光沢感		0.041	0.052	0.04	0.039	0.071	0.05
耐光性		97	93	98	96	66	83
色濃度	Y	1.45	1.40	1.42	1.45	1.32	1.30
	M	1.17	1.15	1.16	1.16	1.00	1.15
	C	0.50	0.49	0.49	0.50	0.41	0.49
	K	2.49	2.40	2.42	2.48	2.10	2.38

【0123】

本発明のインクジェット記録用シート（１）ないし（４）は、色材受容層のひび割れが少なく強固な被膜を形成し、また印画画像の経時ニジミが少なく、光沢感、色濃度及び耐光性に優れていることが分かる。これに対し、第２の溶液に金属化合物を含まない比較例１のインクジェット記録用シート（５）は、ひび割れ、経時ニジミ、光沢感及び色濃度のいずれも、本発明のものに劣っている。また、インクジェット記録用シート（１）～（４）と（６）との比較により、第２の塗布液に有機高分子媒染剤の１種であるポリアリルアミンを添加する場合よりも耐光性が一層向上することが分かる。

【0124】

【発明の効果】

本発明のインクジェット記録シートは、色材受容層にひび割れ等の発生がなく強固であることに加え、印字画像の経時ニジミが小さく、画像の印画濃度、及び光沢感を向上させることができる。また、第２の塗布液にポリアリルアミン等の有機高分子媒染剤を添加する場合よりも耐光性が一層向上する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色材受容層がひび割れ等の発生がなく強固であると共に、画像の印画濃度と光沢感に優れ、画像の経時滲みがないインクジェット記録用シートを提供すること。

【解決手段】 支持体表面に、色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、前記色材受容層が、無機微粒子、水溶性樹脂、及びホウ素化合物を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、（１）前記塗布液を塗布すると同時、（２）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、又は（３）前記塗布液を塗布して形成される塗布層を乾燥して塗膜を形成した後、のいずれかのときに、金属化合物を含む pH 8 以上の溶液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 1 7 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社